

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002855

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-055420
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

01.03.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

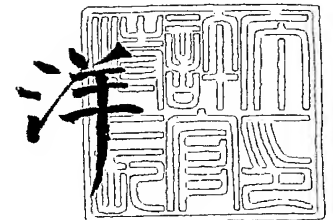
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 5 4 2 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 5 5 4 2 0]

出 願 人 独立行政法人産業技術総合研究所
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 5 4 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 2004001170
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D275/06
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内
 【氏名】 成田 弘一
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内
 【氏名】 田中 幹也
【特許出願人】
 【識別番号】 301021533
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
 【代表者】 吉川 弘之
 【電話番号】 029-861-3280
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

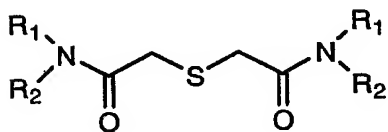
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記構造式 (1) で示されるチオジグリコールアミド (TDA) からなることを特徴とするパラジウム抽出剤。

【化 1】

(1)



(式中、R₁、R₂ はアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。これらの基は分岐していても差し支えない。)

【請求項 2】

酸性条件下でパラジウムを含有する水溶液と、前記請求項1記載のパラジウム抽出剤からなる有機相を接触させることにより、パラジウムを前記有機相により抽出することを特徴とするパラジウムの分離方法。

【請求項 3】

前記請求項 2 記載の有機相により抽出したパラジウムを、チオ尿素を含む塩酸水溶液により逆抽出して、パラジウムを含む水溶液を得ることを特徴とするパラジウムの分離方法。

【請求項 4】

パラジウム、白金及びロジウムからなる白金族金属及びベースメタルを含有する処理溶液から白金族金属を分離回収する方法において、パラジウム、白金及びロジウムからなる白金族金属及びベースメタルを含有する処理溶液を中和して、この溶液中に共存する白金族金属以外の金属を沈殿物として分離除去する工程 (第 1 工程) を経て、得られたパラジウム、白金、ロジウムなどの白金族金属を含有する溶液と請求項 1 記載の構造式 (1) で示されるチオジグリコールアミド (TDA) からなることを特徴とするパラジウム抽出剤とを接触させて、パラジウム含有酸性溶液からパラジウムを分離回収する工程 (第 2 工程) を経て、得られるパラジウム含有パラジウム抽出剤を、チオ尿素を含む塩酸水溶液と接触させてパラジウムを回収する工程 (第 3 工程) を経てパラジウムを取り出し、前記第 2 工程で得られる白金及びロジウムを含有する水溶液をトリブチル燐酸系抽出剤と接触させて白金をロジウムより抽出分離する工程 (第 4 工程) を経て、白金とロジウムを分離回収することを特徴とするパラジウム、白金及びロジウムの回収方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パラジウムの抽出剤及びパラジウムの分離回収方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、パラジウムの抽出剤及びパラジウムの分離回収方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

工業用触媒や自動車用排ガス浄化触媒や多くの電化製品に白金やパラジウムなどの白金族金属が用いられている。これらの白金族金属は高価であり、資源としても有用であることから、従来から使用後には回収してリサイクルすることが行われてきている。また最近では資源の保全を考えて、回収リサイクルすることの重要性が一層増加している。

従来、白金族金属の回収には、沈殿分離法（特許文献1）、イオン交換法（特許文献2、特許文献3）、電解析出法（特許文献4）、溶媒抽出法などの多くの方法が提案され、また実施されている。これらの方法の中では溶媒抽出法が経済性及び操作性の点から広く採用されている。

溶媒抽出法では、従来から硫黄含有有機化合物と有機燐化合物が用いられてきた。硫黄含有有機化合物としては、ジアルキルスルフィド、ジアルキルサルフィンオキサイドが用いられており、また有機燐化合物としてはトリアルキルホスホネート、トリアルキルホスフェート、トリアルキルホスフィンオキサイド、トリアルキルホスフィンスルフィドなどが知られており、ジアルキルスルフィド（DAS）やトリブチル燐酸（TBP）を用いる方法が知られている（特許文献5）。この方法では、DASによってパラジウムを抽出し、TBPによって白金を回収している。DAS中にはオスミウムやルテニウムも抽出されることから、この混入を防止するために王水溶解させた後にオスミウムやルテニウムなどを四酸化物に酸化させ、加熱し揮発除去するなどの操作が要求される（特許文献6）。しかしながら、この方法は酸化剤を多く必要とするなどの問題点がある。このようなことから、白金族金属に対して4倍モル以上のDASを用いることが有効とされている（特許文献7）。一般に、DASのうち、ジヘキシルスルフィド（DHS）が用いられるが、抽出速度の点で難があることが指摘されている。

【0003】

【特許文献1】 特開平10-102156

【特許文献2】 特開平3-22402

【特許文献3】 特開平7-310129

【特許文献4】 特開平8-158088

【特許文献5】 特開昭63-14824

【特許文献6】 特公平1-30896

【特許文献7】 特開平9-279264

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、従来の抽出剤であるDHSを用いる場合と比較して抽出速度を向上させることができる新規なパラジウム抽出剤及びこれを用いるパラジウムの分離回収方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、抽出剤としてDHSを用いる代わりに、TDAを用いてパラジウムを含有する酸性溶液と接触させると、従来から用いられてきたDHSを用いる場合には、最初のうちは抽出率は低い値であり、しばらく時間を経過してから初めて十分な抽出率を達成できるようになるが、TDAでは抽出処理と同時に十分な抽出率を達成でき、且つ他の白金族金属やベースメタルを含有している酸性水溶液から、高選択的にパラジウムを抽出することができることを見出して、本発明を完成させた。

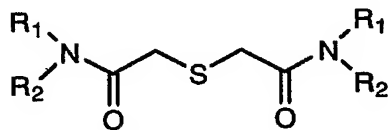
【0006】

本発明は、以下の通りである。

(1) 下記構造式(1)で示されるチオジグリコールアミド(TDA)からなることを特徴とするパラジウム抽出剤。

【化1】

(1)



(式中、R₁、R₂はアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。これらの基は分岐していても差し支えない。)

(2) 酸性条件下でパラジウムを含有する水溶液と、前記(1)記載の抽出剤からなる有機相を接触させることにより、パラジウムを前記有機相により抽出することを特徴とするパラジウムの分離方法。

(3) 前記(2)記載の有機相により抽出したパラジウムを、チオ尿素を含む塩酸水溶液により逆抽出して、パラジウムを含む水溶液を得ることを特徴とするパラジウムの分離方法。

(4) パラジウム、白金及びロジウムからなる白金族金属及びベースメタルを含有する処理溶液から白金族金属を分離回収する方法において、パラジウム、白金及びロジウムからなる白金族金属及びベースメタルを含有する処理溶液を中和して、この溶液中に共存する白金族金属以外の金属を沈殿物として分離除去する工程(第1工程)を経て、得られたパラジウム、白金、ロジウムなどの白金族金属を含有する溶液と請求項1記載の構造式(1)で示されるチオジグリコールアミド(TDA)からなることを特徴とするパラジウム抽出剤とを接触させて、パラジウム含有酸性溶液からパラジウムを分離回収する工程(第2工程)を経て、得られるパラジウム含有パラジウム抽出剤を、チオ尿素を含む塩酸水溶液と接触させてパラジウムを回収する工程(第3工程)を経てパラジウムを取り出し、前記第2工程で得られる白金及びロジウムを含有する水溶液をトリブチル燐酸系抽出剤と接触させて白金をロジウムより抽出分離する工程(第4工程)を経て、白金とロジウムを分離回収することを特徴とするパラジウム、白金及びロジウムの回収方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、白金族金属の中のパラジウムの抽出剤としてTDAを用いることにより、パラジウムを短時間で抽出し、且つ他の白金族金属及びベースメタルとの分離が可能であり、高効率にパラジウムの分離回収を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明で処理対象となる被対象溶液は、以下のようにして得られる。

廃触媒などの被処理対象物を、還元溶解して得られる白金族金属含有鉄合金を製造する。この合金を粉砕した後、塩素により浸出する塩素浸出工程と、塩素浸出工程より得られた浸出液に、金属を還元剤として用いて溶液中の白金族金属を還元して白金族金属濃縮物として回収する還元PGM回収工程と、還元PGM回収工程より得られた白金族金属濃縮物を塩酸と酸化剤とを用いて溶解するPGM溶解工程により得られた溶液を被対象溶液とする。

この被対象溶液にはパラジウム、白金及びロジウムからなる白金族金属を含有するものである。このうちパラジウム以外の成分は必須というものではない。

以上の処理工程について更に詳細に述べる。

【0009】

前記塩素浸出工程は、pH 1 以下で行われ、塩化鉄イオン濃度が少なくとも 15 g/l の溶液と、粒径が直径 45 μ m 以下の部分が少なくとも 45 % に粉碎した白金族金属含有鉄合金粉とを、該溶液 1 l 当たり 150 ~ 250 g、好ましくは 200 ~ 250 g の割合で混合するものであること。そして、好ましくは溶解終了後に少量の硝酸を添加し、3 時間以上放置することにより行われる。

【0010】

前記還元 PGM 回収工程に用いる還元剤として、金属、金属粉、好ましくは鉄粉などの塩酸に可溶な金属粉を用い、還元時の溶液の pH を 0 以下とし、銀塩化銀電極基準で、酸化還元電位を -100 ~ +100 mV、好ましくは -60 ~ +100 mV とすることにより行われる。

【0011】

前記再溶解工程が、90℃以上の反応温度であり、スラリー濃度 200 ~ 400 g/l で、かつ溶解終了時の溶液中の銅イオン濃度を 20 ~ 30 g/l、塩素イオン濃度を 9 mol/l 以上となるようにするものであり、この溶解工程に用いる酸化剤として、塩素、過酸化水素、酸素、空気など、好ましくは塩素を用いるものである。

【0012】

このようにして得られた被対象処理液に関し、本発明では最初に以下の処理を施す。前記再溶解工程より得られる塩酸性白金族金属溶液を中和して、この溶液中に共存する白金族金属以外の金属を沈殿物として分離除去する。この不純物中和除去工程は、pH を 2.8 ~ 3.3 とするものであり、より好ましくは抜気などにより過剰の酸化剤を除去した後 pH を調整する事により行われる。

【0013】

以上の操作により得られる溶液は、パラジウム、白金、ロジウムなどの白金族金属を含有する。これらの白金族金属のうちパラジウム以外の成分金属である白金、ロジウムは被処理対象物に応じて含まれるものである。

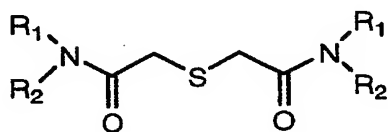
【0014】

この被処理溶液と接触させる TDA モル濃度の 1/2 の金属モル濃度のパラジウムを含む塩酸溶液を調整する。

【0015】

TDA は、以下の構造式で示される。

【化1】



(式中、R₁、R₂ はアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。これらの基は分岐していても差し支えない。)

この物質は、チオジグリコリルクロライドとジアルキルアミンを反応させて得られる。これらの物質は市販のものを購入して用いる事ができる。

この物質は、n-ドデカンなどの脂肪族炭化水素又は脂肪族炭化水素と 2-エチル-1-ヘキサノールなどのアルコールの混合溶媒などに溶解させて用いる事が有効である。特に、水相が高金属濃度溶液又は高塩酸濃度溶液の場合は、脂肪族炭化水素とアルコールの混合溶媒を用いることで、沈殿、第 3 相の形成を防ぐことが可能である。溶媒中の TDA 濃度は適宜定めることができるが、高 TDA 濃度下ではパラジウムの分離率が下がる場合がある。

【0016】

前記白金族金属を含有する塩酸水溶液からなる水相と、前記 TDA を含有する有機相を接触させる (第 2 工程)。

【0017】

パラジウムは接触直後にほぼ全量が有機相に抽出されるが、白金、ロジウムなどの他の白金族金属はほとんど抽出されず水相に残留する。

【0018】

第2工程における水相は、予め銅、鉄、亜鉛などのベースメタルが除去されたものであるが、これらのベースメタルが残存している場合であっても、パラジウムのみほぼ全量が有機相に抽出される

【0019】

前記の操作により有機相に分離されたパラジウムは、チオ尿素含有塩酸水溶液と接触させることにより水溶液として回収することができる（第3工程）。

【0020】

前記の操作で水中に残された微量不純物除去工程より得られた白金・ロジウム溶液とTBPとを接触させて白金をロジウムより抽出分離する（第4工程）。白金の抽出を効率的に行うためには、水溶液中の全塩素イオン濃度を4～5mol/lに調整することが必要である。

【0021】

白金を抽出したTBP含有有機溶媒を90℃以上の沸騰温度以下に昇温し、酸化剤及びアルカリを添加し、水酸化物として、ろ別し、白金精製液を得て、塩化アンモニウム塩を添加し白金を塩化白金アンモニウム塩として回収する。

【0022】

前記抽出後の洗浄についても極力白金の逆抽出を防止するとともに、ロジウムのクロロ錯体を維持するために4mol/l以上好ましくは、6mol/lの塩酸溶液を極少量使用することが望ましく、O/W=1/28～30（V/V）で2回以上洗浄すればよい。

【0023】

これらの操作の結果、逆抽出液としてロジウム品位が低い白金精製液が回収され、白金の実収率も99%以上が可能となる。一方、ロジウムの損失についても0.1%以下となり、効率的な分離がなされる。

【0024】

以上のような操作により水溶液に残存するロジウム以外の金属はごく微量となり、ロジウムはアルカリでpH9以上とし、90℃の温度にして、水酸化ロジウムとして析出させる。固液分離後、付着水を除去するために、まずpH12以上の温水で沈殿を洗浄し、さらに温水を使用してレパルプ水洗することが好ましい。この結果、精製された水酸化ロジウムを回収することができる。

【0025】

以下に本発明の特徴を更に具体的に明らかにするための実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【実施例1】

【0026】

DHSと、N,N'-ジメチル-N,N'-ジオクチル-チオジグリコールアミド（MOTDA）を各々n-ドデカンにより希釈して、0.01mol/lとした。これらの有機溶媒に、50mg/lのパラジウムを含む同量の1mol/l塩酸溶液を加え、激しく振とうすることで、有機相によるパラジウムの抽出を行った。抽出率は振とう前後の水相の金属濃度をICP発光分光器で測定して求めた。振とう時間を変えた際の抽出率の変化を図1に示す。

DHSは、平衡に達するまで60分程度を要しているが、MOTDAでは有機相と水相を接触後、直ちに平衡に達することがわかる。このことから、パラジウムの抽出時間に関しては、MOTDAの方が速いことを結論付けることができる。

【実施例2】

【0027】

白金族金属として、パラジウム、白金、ロジウム、ベースメタルとして銅、鉄、亜鉛が共存している塩酸溶液の酸濃度を変化させ、MOTDAを含む有機相への金属の抽出率を求めた。

金属をそれぞれ 50 mg/l 含む塩酸溶液の濃度を 0.4 から 3 mol/l の範囲で変化させた水溶液を水相に用いた。抽出の際の有機相は、n-ドデカンで MOTDA を 0.01 mol/l に希釈したものを用いた。有機相と水相を 10 分間激しく振とうし、金属の抽出を行った。抽出率は振とう前後の水相の金属濃度を ICP 発光分光器で測定して求めた結果である。パラジウムに関しては有機相中にほぼ 100% の範囲で抽出されることがわかった。一方、他の白金族金属及びベースメタルは、有機相中にほとんど抽出されていないことがわかった (図 2)。

この結果から、塩酸水溶液を、n-ドデカンで MOTDA を 0.01 mol/l に希釈したものと接触させると、パラジウムをほぼ全量抽出して分離することができるということを結論付けることができる。

【実施例 3】

【0028】

前記のパラジウムが抽出された有機相を分取し、水相として同量の 1 mol/l 塩酸溶液に溶解させた 1 mol/l チオ尿素溶液を加え、60 分間振とうし、パラジウムの水相への逆抽出を行った。その際の逆抽出率及び回収率 (抽出率×逆抽出率/100) を表-1 に示す。パラジウムを抽出した際の水相の塩酸濃度が 0.4 及び 3.0 mol/l である有機相について、逆抽出実験を行ったところ、いずれも、90% 以上のパラジウムが水相に逆抽出されたということを示している。具体的には、3.0 mol/l の場合には、96.0% の高率を得ているものである。これは 1 回の操作で得た結果であり、この操作を数回繰り返すことにより 100% に近い値とすることができることを示している。

【表 1】

Pd 抽出時の水相の塩酸濃度(mol/l)	0.4	3.0
Pd 逆抽出率(%)	90.8	96.0
Pd 回収率(%)	90.6	95.2

【0029】

すなわち、以上の操作に基づけば、パラジウム、白金、ロジウム、ベースメタルとして銅、鉄、亜鉛が共存している各金属イオンの塩酸溶液の酸濃度を変化させ、そのときの TDA を含む有機相と接触させることによりパラジウムを完全に分離することができること、また有機相に取り込まれたパラジウムを特定の塩酸濃度のチオ尿素水溶液と接触させることによりパラジウムを完全に回収することができることを結論付けることができる。したがって、TDA を抽出剤として、従来より短時間にパラジウムを分離回収することができることを結論付けることができる。

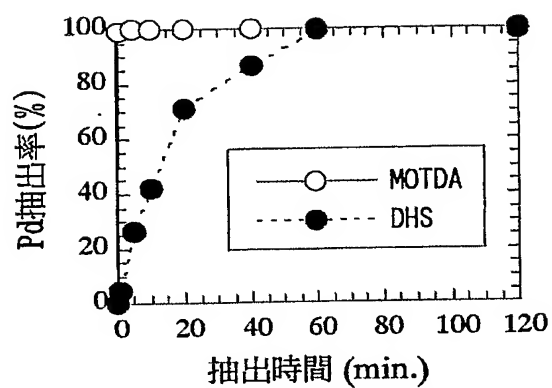
【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】パラジウム (II) 抽出率の抽出時間依存性を示す図。

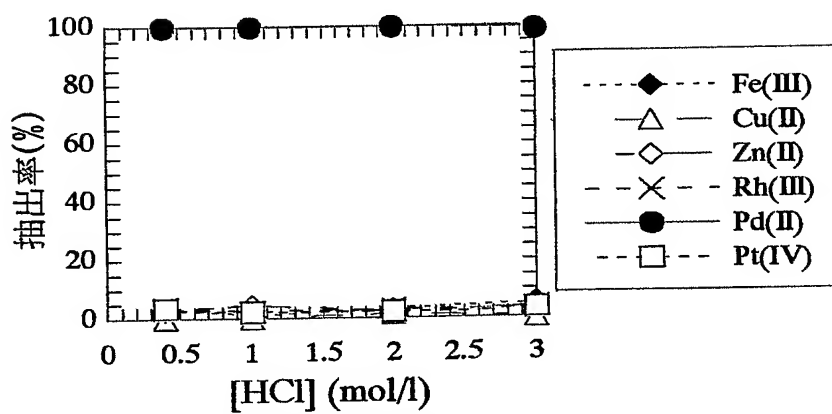
【図 2】N,N'-ジメチル-N,N'-ジオクチル-チオジグリコールアミド (MOTDA) による白金族金属及びベースメタルの抽出率を示す図。

【書類名】 図面
【図 1】



パラジウム抽出率の抽出時間依存性

【図 2】



TDAによる白金族金属及びベースメタルの抽出

【書類名】 要約書

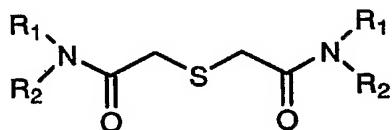
【要約】

【課題】 公知の抽出剤である D H S を用いる場合と比較して抽出速度を向上させることができる新規なパラジウム抽出剤及びこれを用いるパラジウムの分離回収方法の提供。

【解決手段】 下記構造式 (1) で示されるチオジグリコールアミド (T D A) からなるパラジウム抽出剤。

【化 1】

(1)



(式中、R₁、R₂ はアルキル基、アルケニル基又はアリール基である。これらの基は分岐していても差し支えない。)

(2) 酸性条件下でパラジウムを含有する水溶液と、前記 (1) 記載の抽出剤からなる有機相を接触させ、パラジウムを前記有機相により抽出するパラジウムの分離方法。

(3) 前記 (2) 記載の有機相により抽出したパラジウムを、チオ尿素を含む塩酸水溶液により逆抽出して、パラジウムを含む水溶液を得る方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 5 4 2 0
受付番号	5 0 4 0 0 3 2 7 3 9 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 3 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 2月27日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 0 5 5 4 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所